

PUBLICATION NUMBER : 2003113941  
PUBLICATION DATE : 18-04-03

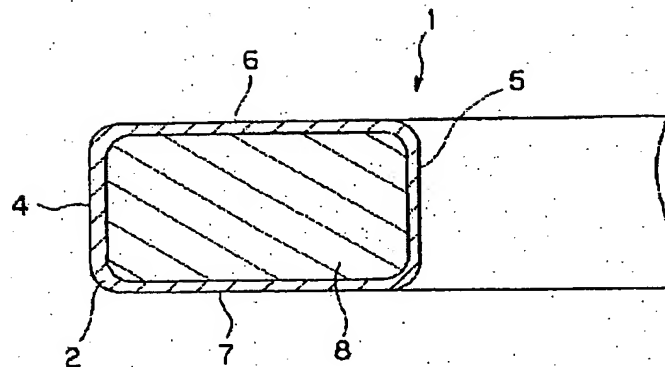
APPLICATION DATE : 19-03-02  
APPLICATION NUMBER : 2002076109

APPLICANT : NIPPON PISTON RING CO LTD;

INVENTOR : OKAZAKI TAKAHIRO;

INT.CL. : F16J 9/26 F02F 3/00 F02F 5/00 F16J 9/00

TITLE : PISTON RING AND COMBINATION  
STRUCTURE OF PISTON RING AND  
RING GROOVE OF PISTON



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a piston ring and a combination structure of the piston ring and a ring groove of a piston superior in wear resistance, scuffing resistance and adhesion resistance, and having hard carbon coating superior in peeling resistance formed thereon.

SOLUTION: The hard carbon coating 2 continuously formed on whole surfaces of an outer circumference surface 4, an inner circumference surfaces 5, an upper surfaces 6 and a lower surfaces 7 of the piston ring is preferably hard carbon coating containing Si with having coating containing Si formed as undercoating thereof, or hard carbon coating containing W or W-Ni with having Cr coating formed as undercoating thereof. Moreover, ion plating coating of hard coating is preferably formed as undercoating on the outer circumference surface of the piston ring.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-113941

(P2003-113941A)

(43) 公開日 平成15年4月18日 (2003.4.18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

F 1 6 J 9/26

F 1 6 J 9/26

C 3 J 0 4 4

F 0 2 F 3/00

F 0 2 F 3/00

N

5/00

5/00

F

F 1 6 J 9/00

F 1 6 J 9/00

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2002-76109(P2002-76109)

(22) 出願日 平成14年3月19日(2002.3.19)

(31) 優先権主張番号 特願2001-98381(P2001-98381)

(32) 優先日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願2001-232803(P2001-232803)

(32) 優先日 平成13年7月31日(2001.7.31)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 390022806

日本ピストンリング株式会社

埼玉県さいたま市本町東五丁目12番10号

(72) 発明者 地濃 美奈子

埼玉県さいたま市本町西5-2-6 日本

ピストンリング株式会社与野工場内

(72) 発明者 小川 勝明

埼玉県さいたま市本町西5-2-6 日本

ピストンリング株式会社与野工場内

(74) 代理人 100083839

弁理士 石川 泰男

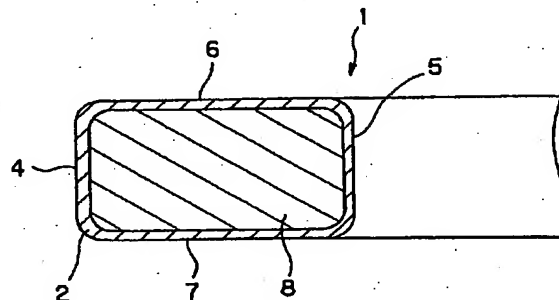
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ピストンリング及びピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 耐摩耗性、耐スカッフ性および耐凝着性に優れ、耐剥離性に優れた硬質炭素皮膜が形成されたピストンリングおよびピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造を提供する。

【解決手段】 ピストンリング(1)の外周面(4)、内周面(5)、上面(6)および下面(7)の全ての面に連続して形成した硬質炭素皮膜(2)はSiを含む硬質炭素皮膜であり、その硬質炭素皮膜の下地皮膜としてSi含有皮膜が形成されていること、または、その硬質炭素皮膜がWまたはW-Niを含む硬質炭素皮膜であり、その硬質炭素皮膜の下地皮膜としてCr皮膜が形成されていること、が好ましく、さらにピストンリングの外周面には、硬質皮膜であるイオンプレーティング皮膜が下地皮膜として形成されていることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si、WおよびNiから選択される元素を1または2以上含む硬質炭素皮膜が、ピストンリングの外周面、内周面、上面および下面の全ての面に、下地皮膜を介してまたは直接、連続して形成されていることを特徴とするピストンリング。

【請求項2】 前記硬質炭素皮膜はSiを含む硬質炭素皮膜であり、当該硬質炭素皮膜の下地皮膜としてSi含有皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1に記載のピストンリング。

【請求項3】 前記硬質炭素皮膜はWまたはW-Niを含む硬質炭素皮膜であり、当該硬質炭素皮膜の下地皮膜としてCr皮膜が形成されていることを特徴とする請求項1に記載のピストンリング。

【請求項4】 イオンプレーティング法で形成された硬質皮膜が、ピストンリングの少なくとも外周面に、下地皮膜として形成されていることを特徴とする請求項1乃至請求項3の何れか1項に記載のピストンリング。

【請求項5】 Si、WおよびNiから選択される元素を1または2以上含む硬質炭素皮膜が外周面、内周面、上面および下面の全ての面に、下地皮膜を介してまたは直接、連続して形成されているピストンリングと、スチール製またはアルミニウム合金製のピストンのリング溝とからなることを特徴とするピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ピストンリングおよびピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造に関し、更に詳しくは、ピストン材ととの間の耐摩耗性、耐スカッフ性および耐凝着性に優れ、かつ耐剥離性に優れた硬質炭素皮膜が形成されたピストンリングおよびピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、内燃機関の軽量化と高出力化に伴い、ピストンリングには高い摺動特性（例えば耐摩耗性、耐スカッフ性、耐相手攻撃性）が要求されてきている。

【0003】こうした中、耐摩耗性の向上や耐スカッフ性の改善のために、Crめっき皮膜や窒化処理層等が、ピストンリングの外周面や上下面に形成されている。また、近年においては、上述した摺動特性をより向上させるために、Crめっき皮膜や窒化処理層等の代わりにPVD（物理的蒸着）法で作製されたCrN（窒化クロム）やTiN（窒化チタン）等の硬質皮膜が採用されている。

【0004】しかし、ガソリンエンジンのように、ピストンのリング溝（以下、リング溝と略す。）がAl合金である場合においては、ピストンリングの上下面がリン

グ溝の上下面（側面）と高温下で衝突を繰り返すため、ピストンリングの上下面に形成されたCrめっき皮膜、窒化層、またはPVD法で作製された硬質皮膜は、Al合金製のリング溝を攻撃する。その結果、硬質皮膜が形成されたピストンリングは、ピストンリングの上下面にAl合金が凝着するいわゆる「Al凝着」現象を起こし、リング溝の摩耗を増大させるおそれがあった。

【0005】また、高出力・高負荷のディーゼルエンジンのように、スチール製のピストンが使用されている場合においても、上述した従来の硬質皮膜が形成されたピストンリングは、大きな熱負荷に起因したスチールの凝着現象を起こすことがあった。

【0006】こうした問題を解決するため、特開平11-166625号公報および特開平12-120869号公報には、硬質炭素皮膜（ダイヤモンドライクカーボン皮膜ともいわれることがある。以下同じ。）をその上下面に形成したピストンリングが、Al合金製のリング溝に対するAl凝着現象を抑制することが開示されている。また、欧州特許であるEP0759519号公報にも、金属成分を含まない硬質炭素皮膜（a-c:H構造）を上下面に形成したピストンリングが、Al合金製のリング溝に対するAl凝着現象を抑制することが開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した特開平11-166625号公報、特開平12-120869号公報および欧州特許であるEP0759519号公報に記載された硬質炭素皮膜を上下面および/または外周面に形成したピストンリングは、摺動時における硬質炭素皮膜の耐剥離性や密着性が不十分であり、使用中における硬質炭素皮膜のクラック及び/又は欠け等、更には剥離の発生が生じやすいという問題があった。

【0008】特に、欧州特許であるEP0759519号公報に記載されたピストンリングは、硬質炭素皮膜の内部応力が高く、密着性に劣るという問題があった。

【0009】本発明は、上述した課題を解決するための手段を提供するものであって、ピストン材ととの間の耐摩耗性、耐スカッフ性および耐凝着性に優れ、かつ耐剥離性に優れた硬質炭素皮膜が形成されたピストンリングおよびピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造を提供するものである。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明のピストンリングは、Si、WおよびNiから選択される元素を1または2以上含む硬質炭素皮膜が、ピストンリングの外周面、内周面、上面および下面の全ての面に、下地皮膜を介してまたは直接、連続して形成されていることに特徴を有する。

【0011】この発明によれば、ピストンリングの全て

の面に上述した硬質炭素皮膜が連続して形成されているので、使用中における硬質炭素皮膜のクラック及び／又は欠け等が発生させる起点が少なく、形成された硬質炭素皮膜の耐剥離性を極めて向上させることができる。その結果、長期間使用した場合であっても、耐摩耗性、耐スカッフ性および耐凝着性に優れたピストンリングを提供することができる。こうした本発明のピストンリングは、Al合金製のリング溝やスチール製のリング溝に対して好ましく適用できるので、ガソリンエンジン用のみならず、高出力・高負荷のディーゼルエンジン用として好ましく使用することができる。

【0012】本発明のピストンリングにおいては、

(イ) 前記硬質炭素皮膜はSiを含む硬質炭素皮膜であり、当該硬質炭素皮膜の下地皮膜としてSi含有皮膜が形成されていること、(ロ) 前記硬質炭素皮膜はWまたはW-Niを含む硬質炭素皮膜であり、当該硬質炭素皮膜の下地皮膜としてCr皮膜が形成されていること、が好ましい。

【0013】本発明において、硬質炭素皮膜は、下地皮膜を介してまたは直接に、ピストンリング上に形成される。下地皮膜は、①硬質炭素皮膜の密着性を向上させるためにその硬質炭素皮膜の下地として設けられるSi含有皮膜またはCr皮膜からなる皮膜と、②ピストンリングの摺動面の耐摩耗性を向上させるためにピストンリング母材の少なくとも外周面に設けられる硬質皮膜(Cr-N、TiN、Cr-O-N、Cr-B-N等をイオンプレーティング法またはスパッタリング法で形成した皮膜)とが挙げられる。硬質炭素皮膜は下地皮膜を介してまたは直接に設けられ、そして、これらの各皮膜は、ピストンリング母材上に層状に積層される。

【0014】上述のように、硬質炭素皮膜の下地皮膜として、Si含有皮膜やCr皮膜を形成することにより、硬質炭素皮膜の密着性を向上させることができる。その結果、優れた耐剥離性を有するピストンリングとすることができ、ピストンリングの摺動特性(耐摩耗性、耐スカッフ性および凝着現象の抑制)をより一層向上させることができる。

【0015】また、本発明のピストンリングにおいて、硬質皮膜であるイオンプレーティング皮膜が、ピストンリングの少なくとも外周面に、前記Si含有皮膜またはCr皮膜に加えて、または、前記Si含有皮膜またはCr皮膜に代えて、下地皮膜として形成されていることが好ましい。Si含有皮膜またはCr皮膜に加えて硬質皮膜を形成する場合には、ピストンリング母材上に、硬質皮膜であるイオンプレーティング皮膜が下地皮膜として積層され、その上にSi含有皮膜またはCr皮膜が積層され、その上に硬質炭素皮膜が積層される。

【0016】この発明によれば、硬くて靱性のあるイオンプレーティング皮膜が下地皮膜として形成されているので、摺動面として作用するピストンリングの少なくとも

も外周面の耐摩耗性をより一層向上させることができる。

【0017】上記課題を解決するための本発明のピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造は、Si、WおよびNiから選択される元素を1または2以上含む硬質炭素皮膜が外周面、内周面、上面および下面の全ての面に、下地皮膜を介してまたは直接、連続して形成されているピストンリングと、スチール製またはアルミニウム合金製のピストンのリング溝とからなることに特徴を有する。

【0018】この発明によれば、全ての面に上述の硬質炭素皮膜が連続して形成されたピストンリングは、硬質炭素皮膜の耐剥離性を極めて向上させるので、長期間使用した場合であっても、凝着現象が極めて起こりにくい組み合わせ構造となる。そのため、ガソリンエンジン用のみならず、高出力・高負荷のディーゼルエンジン用にも好ましく適用できる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のピストンリング及びピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造について図面を参照しつつ説明する。

【0020】(1) ピストンリング

本発明のピストンリング1は、図1および図2に示すように、その外周面4、内周面5、上面6および下面7の全ての面に硬質炭素皮膜2が連続して形成されているものである。そして、図7に示すように、ピストンのリング溝11に装着され、ピストンの上下運動(往復運動に同じ。)によりシリンダライナー12の内周面に摺動接触し、さらにリング溝11の上下面(側面)13で叩かれながら、上下運動する摺動部材である。

【0021】本発明のピストンリング1は、トップリング、セカンドリング、オイルリングの何れかであってもまたはそれらの全てであってもよい。特に、トップリングには好適に使用される。

【0022】硬質炭素皮膜2が形成されるピストンリング1は、従来より使用されている材質からなるものであればよく特に限定されない。したがって、いかなる材質からなるピストンリング1に対しても本発明を適用でき、従来より好ましく用いられている例えばステンレススチール材、鋳物材、鋳鋼材、鋼材等にも適用できる。

【0023】これらのうち、鋳物材よりも鋼(スチール)材が好ましく適用される。鋼材が望ましいのは、例えば、鋳物材上に硬質炭素皮膜2をCVD法で形成する場合、巢から発生するガスが雰囲気悪化させ、硬質炭素皮膜の形成に悪影響を及ぼすためである。そうした鋼材としては、マルテンサイトステンレス鋼(JIS規格で表されるSUS410、SUS440材)、オーステナイトステンレス鋼(SUS304材)、Si-Cr鋼等のような材料でも適用が可能である。

【0024】本発明のピストンリング1は、硬質炭素皮

膜2が全周に形成されるので、クラック及び／又は欠け等の欠陥を発生させる起点が少なく、硬質炭素皮膜2の耐剥離性を顕著に向上させることができる。また、硬質炭素皮膜2には、A1凝着現象および高負荷時のスチール凝着現象を抑制するという作用があると共に耐摩耗性および耐スカッフ性を改善するという作用もある。従って、本発明のピストンリングを使用すれば、耐摩耗性、耐スカッフ性、および、A1凝着現象または高負荷時のスチール凝着現象の抑制を長期にわたって達成することができる。

【0025】硬質炭素皮膜2は、反応性イオンプレーティング法や反応性スパッタリング法等のいわゆるPVD法により形成される。また、プラズマCVD法等のCVD法によっても形成することができる。

【0026】硬質炭素皮膜2の形成においては、上下面および内周面に積極的に硬質炭素皮膜を成膜するため、治具に各ピストンリング母材を一定の隙間で並べて装着し、その後硬質炭素皮膜2を成膜する。従って、各ピストンリング母材の隙間を通過した原子が、上面、下面および内周面上に析出するので、その隙間に応じて、各面の厚さに差が生じることがある。特に、本発明のピストンリング1のように、例えば反応性イオンプレーティング装置や反応性スパッタリング装置のチャンパー内の治具に取り付けられて成膜される場合においては、ピストンリングの外周面4に形成される硬質炭素皮膜が最も厚くなりやすく、上面6と下面7が続き、内周面5が最も薄くなりやすい。そうした厚さの差は、ピストンリング1を治具に取り付ける際に、隣接するピストンリング1の隙間を調整することによりコントロールすることができ、例えば、その隙間を大きくすることにより各々の面の厚さの差を小さくでき、隙間を小さくすることにより各々の面の厚さの差を大きくすることができる。このとき、各ピストンリングの隙間をおよそ10mm程度とし、それより大きくしたり小さくして各々の面の厚さを調整し、本発明のピストンリングの効果を達成する。

【0027】硬質炭素皮膜2は、Si、WおよびNiから選択される元素を1または2以上含むものである。こうした硬質炭素皮膜2は、Si、W、Ni等の元素を含む硬質炭素皮膜であっても、SiC、WC等の炭化物を含む硬質炭素皮膜であってもよく、または、Si、W、Ni等の元素およびSiC、WC等の炭化物の両方を含む硬質炭素皮膜であってもよい。そうした硬質炭素皮膜を形成することにより、耐摩耗性および耐スカッフ性に優れたピストンリング1を構成することができる。また、硬質炭素皮膜2は、凝着現象を抑制する作用を有しているので、本発明のピストンリング1の上下面6、7および内周面5がA1合金製またはスチール製のリング溝11の上下面(側面)13に接触しても、A1凝着やスチール凝着が発生し難いという優れた特性を有している。

【0028】なお、硬質炭素皮膜の基本構造は、天然ダイヤモンドと同じ炭素 $sp^3$ 結合と、グラファイトと同じ炭素 $sp^2$ 結合と、水素結合とを含むアモルファス構造からなるものとして知られているが、本発明における硬質炭素皮膜2もそうした基本構造を有するものである。

【0029】硬質炭素皮膜2の組成については特に限定されないが、例えば、W-Ni系の硬質炭素皮膜2の場合には、W:55~85wt%好ましくは60~80wt%、Ni:3~10wt%好ましくは5~8wt%、C:残部、その他不可避不純物であることが好ましい。また、Si系の硬質炭素皮膜2の場合には、Si:50~70wt%好ましくは55~65wt%、C:残部、その他不可避不純物であることが好ましい。また、W系の硬質炭素皮膜2の場合には、W:50~85wt%好ましくは60~80wt%、C:残部、その他不可避不純物であることが好ましい。

【0030】Siを硬質炭素皮膜に含むことにより、皮膜の形成能がよくなり、厚膜化が容易になる。Wを硬質炭素皮膜に含むことにより、皮膜形成時の応力が緩和し皮膜の形成が容易になる。Niは、硬質炭素皮膜形成用Wターゲット中に含有されていることがあり、硬質炭素皮膜2中に含有されやすい元素である。なお、Niを含有するターゲットはコスト削減の観点からは有利である。

【0031】図5は、Si系の硬質炭素皮膜が含有するSiの含有比率を膜厚方向に傾斜させた態様を示している。図5に示すように、Siの含有比率が表面側から母材8側に向かって高くなるように曲線状に変化させたり、直線状に変化させることができる。さらに、Si含有比率が母材側のみ高くなるように傾斜させ、その他の部位では一定の組成とすることも可能である。そうした変化は、成膜中のガス圧のコントロール、具体的には、シランガスとアセチレンガスの混合比率をシランガスのガス比率が増すように変化させることでSi含有比率を上げることができ、アセチレンガスのガス比率が増すように変化させることでSi含有比率を下げるができる。なお、後述のように、Si系の硬質炭素皮膜の下地皮膜9としてSi含有皮膜を形成することにより、Si系の硬質炭素皮膜の密着性を顕著に向上させることができる。

【0032】そのSi含有皮膜は、Siがおよそ70~100重量%の範囲となるように形成される。そして、その上に形成されるSi系硬質炭素皮膜は、下地皮膜側のSi含有比率を高くし、およそ70~100重量%とすることが好ましく、密着性を顕著に向上させることができる。なお、その際、最表面側のSi系の硬質炭素皮膜のSi含有比率は低くなり、およそ0~70重量%となる。

【0033】ピストンリング1の内周面5に形成される

硬質炭素皮膜2の厚さは、0.01 $\mu$ m以上であることが好ましい。0.01 $\mu$ m以上の硬質炭素皮膜を内周面5に形成したピストンリング1は、硬質炭素皮膜2の耐剥離性が顕著に向上するので、本発明の所期の目的を達成することができる。また、内周面5に形成される硬質炭素皮膜2の厚さは、上述のように、隙間を大きくすることにより厚くすることができるので、外周面4や上下面6、7の厚さとの差を適宜調整できる。なお、内周面での厚さの上限を、約30 $\mu$ m程度にまですることも可能である。

【0034】ピストンリング1の上面6および下面7に形成される硬質炭素皮膜2の厚さは、1~30 $\mu$ mであることが好ましい。その硬質炭素皮膜2の厚さを1~30 $\mu$ mとしたのは、リング溝11との間の耐Al凝着性または耐スチール凝着性、耐摩耗性および耐スカッフ性、および製造上の観点によるものである。具体的には、上面6および下面7に形成される硬質炭素皮膜2の厚さが1 $\mu$ m未満では、膜厚が薄くてリング溝11の上下面(側面)13との間で耐摩耗性の向上が図れないことがある。一方、上面6および下面7に形成される硬質炭素皮膜2の厚さが30 $\mu$ mを超えると、形成された硬質炭素皮膜2に剥離が発生することがある。

【0035】本発明においては、上記の範囲からなる上面6及び下面7の厚さを100(指数)としたときに、外周面4の厚さを100~500(指数)とすることが好ましく、また、内周面5の厚さについては、1~99(指数)とすることが好ましく、30~90(指数)とすることがより好ましい。従って、外周面の厚さは、1~150 $\mu$ m、好ましくは1.2~9.0 $\mu$ mの範囲で形成することができる。

【0036】こうした硬質炭素皮膜2をピストンリング1の全周に連続して形成することにより、ピストンリング1がピストンに装着されて使用された場合であっても、クラック及び/又は欠け等の欠陥を発生させる起点が少なくなり、硬質炭素皮膜2の耐剥離性を向上させることができる。その結果、長期間使用した場合であっても、耐摩耗性および耐スカッフ性に優れ、Al凝着現象またはスチール凝着現象を抑制できるピストンリングを提供することができる。

【0037】さらに、本発明のピストンリング1においては、ピストンリング1の摺動時におけるオイル燃焼に基づくすすの付着の問題を解決することができるという利点がある。すなわち、従来においては、ピストンリング1とリング溝11との間で起こるオイル燃焼により発生したすすが、ピストンリングの下面7および内周面5に付着または凝着して、ピストンリングを拘束してしまうことがあった。こうしたことは、ピストンリングとリング溝との間にすすがたまりやすい矩形形状のピストンリングの場合に顕著であり、ハーフキーストンリング

や、ディーゼルエンジンに好ましく採用されているフルキーストンリングの場合であっても同様であった。こうしたすすの付着の問題に対して、本発明のピストンリング1は、全周に、特にこうしたすすの問題が起こる下面7と内周面5に硬質炭素皮膜2が形成されているので、すすが付きにくく、たとえ付着したとしても容易に碎くことができ、すすを排除しやすくなる。その結果、すすの付着を防止することができ、ピストンリングが拘束されるのを防ぐとともに異常な背圧の上昇を防ぐことができるという顕著な効果を有している。

【0038】図3に示すように、上述した硬質炭素皮膜2の下地皮膜9として、Si含有皮膜またはCr皮膜が形成されていることが好ましい。

【0039】Si含有皮膜については、既述したように、Siがおよそ70~100重量%の範囲となるように、ピストンリング母材である鋼材上に形成されることが好ましく、その上にSi系硬質炭素皮膜が形成されることにより、その硬質炭素皮膜の密着性を顕著に向上させることができる。Cr皮膜については、ピストンリング母材である鋼材上にCr皮膜または実質的にCrからなる皮膜が形成されることが好ましく、その上にW系またはW-Ni系硬質炭素皮膜が形成されることにより、その硬質炭素皮膜の密着性を顕著に向上させることができる。なお、Si含有皮膜は、SiC、または、SiとCとの混合物、または、それら3種の混合物、の何れかである。また、実質的にCrからなる皮膜は、不可避免不純物を含むことがある。

【0040】こうしたSi含有皮膜またはCr皮膜の作用により、下地のピストンリング母材8と硬質炭素皮膜2との密着性を向上させて耐剥離性を向上させることができる。その結果、ピストンリングの耐摩耗性および耐スカッフ性の効果、および、凝着現象の抑制効果をより一層向上させることができる。

【0041】下地皮膜9であるSi含有皮膜やCr皮膜は、それぞれの種類に応じて、スパッタリング法、イオンプレーティング法またはめっき法等により形成するのが望ましい。なお、この下地皮膜9の厚さは、0.1~5 $\mu$ mであることが好ましい。

【0042】また、ピストンリング1の少なくとも外周面4には、図2及び図4に示すように、硬質皮膜からなる下地皮膜(以下、硬質皮膜3という。)が形成されていることが好ましい。

【0043】硬質皮膜3としては、イオンプレーティング法で形成される皮膜(本発明においては、これをイオンプレーティング皮膜という。)であることが好ましく、特に、Cr-N、TiN、Cr-O-N、Cr-B-N等の硬質皮膜3であることが好ましい。こうしたイオンプレーティング皮膜は、硬くて靱性があるので、摺動面として作用するピストンリング1の外周面4の耐摩耗性および耐スカッフ性を向上させることができる。な



お、イオンプレーティング法の代わりに反応性スパッタリング法等の薄膜形成法により形成された硬質皮膜3であってもよい。こうした硬質皮膜3の厚さは、5~50  $\mu\text{m}$ 程度であることが好ましい。

【0044】次に、本発明のピストンリングを製造する方法について説明する。

【0045】ピストンリングの全周、すなわちピストンリングの外周面4、内周面5、上面6および下面7に、下地皮膜を介してまたは直接、連続して形成される硬質炭素皮膜2を、反応性イオンプレーティング法または反応性スパッタリング法等のPVD法または、CVD法により形成する。

【0046】スパッタリング法で硬質炭素皮膜を形成する場合の一例としては、まず、ピストンリング母材8を反応性スパッタリング装置のチャンパー内の取付治具にセットし、そのチャンパー内を真空引きする。その後、取付治具を回転させつつアルゴン等の不活性ガスを導入し、イオンボンバードメントによりピストンリング母材8の表面を清浄化する。その後、まず、Crターゲットをイオン化したアルゴン等でスパッタリングし、チャンパー内の蒸発したCr原子をピストンリング母材8上に析出させ、次いで、炭素源であるメタン等の炭化水素系ガスをチャンパー内に導入し、Si、WおよびNiから選択される元素が1または2以上含まれている金属ターゲットをイオン化したアルゴン等でスパッタリングし、チャンパー内の炭素原子と蒸発した金属原子とを結合させてCr原子が析出したピストンリング母材8上に、硬質炭素皮膜2を形成させる。Si、W、Niからなる元素の含有比率は、それらの元素の蒸発速度および反応性ガスの圧力等を調整することにより制御される。

【0047】CVD法で硬質炭素皮膜を形成する場合の一例としては、まず、ピストンリング母材8をプラズマCVD装置のチャンパー内の取付治具にセットし、そのチャンパー内を真空引きする。その後、取付治具を回転させつつアルゴン等の不活性ガスを導入し、イオンボンバードメントによりピストンリング母材8の表面を清浄化する。その後、炭素源であるアセチレン等の炭化水素ガスをチャンパー内に導入し、Siが含まれているシランガス等を導入して、プラズマで活性化し、チャンパー内の炭素原子と蒸発した金属原子とが結合してピストンリング母材8上に少なくともSiを含む皮膜として析出させ、硬質炭素皮膜2を形成する。Siの含有比率は、Si元素を含む反応性ガスの圧力等を調整することにより制御される。

【0048】図6は、取付治具にセットされたピストンリング母材の平面図(a)および本発明のピストンリングの特定部位の断面図(b)の一例を示している。上述したように、ピストンリング母材8は、チャンパー内の取付治具31にセットされる。この図は模式図であるが、ピストンリング母材8を取付治具31で内側から張

ることにより、ピストンリング母材8を保持できる。こうして保持されたピストンリング母材8は、自由合口隙間(フリーの状態での合口部分の隙間のこと。)より僅かに広げられた状態に保持した状態でセットされる。その際、取付治具31の形状によっては、図6

(a)に示すように、ピストンリング母材8の内周面5に接触することがある。そのような接触状態でセットされたピストンリング母材8に硬質皮膜3、下地皮膜9および硬質炭素皮膜2等を形成した場合においては、取付治具31に接触したピストンリングの内周面5には、その製造上の問題により、それらの皮膜が形成されていないことがある(図6(b)を参照。)。図6(a)は一実施例を示すものであり、治具の形態はこの形状に限定されず、治具のコストや寿命を含め適宜選択することができる。

【0049】しかしながら、本発明のピストンリングは、内周面5の一部に、下地皮膜9および硬質炭素皮膜2等が形成されていない部位(特定部位32という。)を有するものであっても、ピストンリング全体としては硬質炭素皮膜2が連続して形成されている。その結果、このような特定部位を有するピストンリングは、特定部位以外のピストンリングの全周に硬質炭素皮膜2が連続して形成されているので、本発明の効果を発揮でき、本発明の技術的範囲に含まれる。そして、硬質炭素皮膜2の耐剥離性を向上させることができる。

【0050】このとき、図6(b)に示すように、硬質炭素皮膜2は、その特定部位32(取付治具31により内周面5の全てに硬質炭素皮膜2が形成されていない部位)において、内周面側のコーナー33から内周面5の中心方向に回りこむように形成される。各コーナー33から内周面5の中心方向に回りこむ割合としては、ピストンリング1の厚さ $t$ と、上下のコーナーから中心方向に回り込む長さ $t_1$ との比が、 $t_1/t=1/10$ 以上、すなわち、 $t_1$ はピストンリング1全体の厚さ $t$ の10%以上であることが好ましい。このような状態で形成された硬質炭素皮膜2は、硬質炭素皮膜2が形成されなくなる境界線34が、コーナー33よりも内周面5の中心方向にあるので、摺動時の衝撃によっても剥離の起点とはなり難い。その結果、そうした特定部位32を僅か(例えば、2、3箇所)有するピストンリングは、高い耐剥離性を備えている。なお、最も好ましいのは特定部位がなく、全面を被覆したものであることはいうまでもない。

【0051】なお、硬質皮膜3であるイオンプレーティング皮膜を下地皮膜として外周面4に有するピストンリング1は、例えばCr-N、TiN、Cr-O-N、Cr-B-N等の化合物からなる硬質皮膜3を予めイオンプレーティング装置によりピストンリング母材8上に形成し、その後、上述の反応性スパッタリング装置等に供して硬質炭素皮膜を形成して製造される。このとき、そ

うした硬質皮膜3を形成した後、その硬質皮膜3上にSi含有皮膜やCr皮膜を下地皮膜9として形成し、さらにその下地皮膜9上に硬質炭素皮膜2を形成することが好ましい(図4を参照。)

【0052】(2)ピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造

図7は、ピストンリングとピストンのリング溝との組み合わせ構造の一例を示す構成断面図である。

【0053】ピストンリング1とピストンのリング溝11との組み合わせ構造は、上述した本発明のピストンリング1と、スチール製またはアルミニウム合金製からなるリング溝11とから構成される。ピストンリング1の特徴的な構成および効果等については、上述した本発明のピストンリングと同じである。なお、図7中、符号12はシリンダライナーである。

【0054】上述した本発明のピストンリング1は、Al合金製のピストンおよびスチール製のピストンに対し、好ましく用いられる。もちろん、本発明のピストンリング1を、あまり凝着現象が起こらないとされている、ピストントレーガーが装着されたAl合金製のピストンや鋳鉄製のピストンに対して適用してもよい。

【0055】Al合金製のピストンは、Al-Si-Ni-Cu-Mg系合金(例えば、JIS規格記号で、AC8A、AC8B、AC8C)からなるものが好ましく適用される。このピストンは、最も多く用いられ、静置鋳造により鋳込まれるものである。

【0056】スチール製のピストンは、熱間工具鋼として用いられる熱間ダイス鋼からなるものが好ましく適用され、具体的には、SKD6(JIS規格記号)からなるものがより好ましい。こうした鋼材は、軟化抵抗や二次硬化等の効果を発揮する。このピストンは、高負荷なディーゼルエンジンに用いられる。

【0057】本発明のピストンリング1を、前記のピストンに形成されているリング溝11に装着することにより、そのリング溝11とピストンリング1との間の凝着現象を極めて有効に抑制することができる。

【0058】

【実施例】以下に、実施例と比較例を挙げて、本発明を更に詳しく説明する。なお、表1は、実施例1〜9と比較例1、2の構成を示している。

【0059】(実施例1)17Crステンレス鋼製のピストンリング母材8を作製した。次いで、その全周、すなわち外周面4、内周面5、上面6および下面7に、Si系の硬質炭素皮膜2をCVD装置により形成した。こうして実施例1のピストンリングを作製した。

【0060】なお、Si系の硬質炭素皮膜2は、シランガス圧などの反応条件を制御することにより、Si:69.4wt%、C:残部、および不可避不純物からなる組成とし、各面の厚さを、外周面4:9.9 $\mu$ m、内周面5:6.5 $\mu$ m、上面6:7.5 $\mu$ mおよび下面7:

6.1 $\mu$ mとした。

【0061】(実施例2)実施例1において、Si系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の外周面4に、イオンプレーティング装置により厚さ30 $\mu$ mの硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した。それ以外は、実施例1と同様にして、実施例2のピストンリングを作製した。

【0062】なお、イオンプレーティング皮膜は、イオンプレーティング装置により主に{200}に配向したCrN皮膜を形成した。その後、イオンプレーティング皮膜の表面を研削加工し、研磨ペーパーを用いた表面研磨を行い、粗さ1 $\mu$ mRzとなるように調整した。最終的な皮膜厚さを20 $\mu$ mとした。形成されたイオンプレーティング皮膜のビッカース硬さはHv1500であった。

【0063】(実施例3)実施例2において、硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した後、Si系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の全周にCVD装置により厚さ1 $\mu$ mのSi含有皮膜(Si:72wt%)を下地皮膜9として形成した。それ以外は、実施例2と同様にして、実施例3のピストンリングを作製した。

【0064】(実施例4)実施例1において、その全周にSi系の硬質炭素皮膜2をCVD装置により形成する代わりに、その全周にW系の硬質炭素皮膜2を反応性スパッタリング装置により形成した。それ以外は、実施例1と同様にして、実施例4のピストンリングを作製した。

【0065】なお、W系の硬質炭素皮膜2は、Wターゲットおよび炭素含有ガス圧などの反応条件を制御することにより、W:75wt%、C:残部、および不可避不純物からなる組成とし、各面の厚さを、外周面4:2.1 $\mu$ m、内周面5:0.4 $\mu$ m、上面6:1.1 $\mu$ mおよび下面7:0.7 $\mu$ mとした。

【0066】(実施例5)実施例4において、W系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の外周面4に、イオンプレーティング装置により厚さ30 $\mu$ mの硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した。それ以外は、実施例4と同様にして、実施例5のピストンリングを作製した。

【0067】なお、イオンプレーティング皮膜の詳細については、実施例2に記載のものと同様である。

【0068】(実施例6)実施例5において、硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した後、W系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の全周にイオンプレーティング装置により厚さ0.4 $\mu$ mのCr皮膜(Cr)を下地皮膜9として形成した。それ以外は、実施例5と同様にして、実施例6のピストンリングを作製した。

【0069】(実施例7)実施例1において、その全周



にSi系の硬質炭素皮膜2をCVD装置により形成する代わりに、その全周にW-Ni系の硬質炭素皮膜2を反応性スパッタリング装置により形成した。それ以外は、実施例1と同様にして、実施例7のピストンリングを作製した。

【0070】なお、W-Ni系の硬質炭素皮膜2は、W-Niターゲットおよび炭素含有ガス圧などの反応条件を制御することにより、W:75wt%、Ni:8wt%、C:残部、および不可避不純物からなる組成とし、各面の厚さを、外周面4:2.1 $\mu$ m、内周面5:0.4 $\mu$ m、上面6:1.1 $\mu$ mおよび下面7:0.7 $\mu$ mとした。

【0071】(実施例8)実施例7において、W-Ni系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の外周面4に、イオンプレーティング装置により厚さ30 $\mu$ mの硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した。それ以外は、実施例7と同様にして、実施例8のピストンリングを作製した。

【0072】なお、イオンプレーティング皮膜の詳細については、実施例2に記載のものと同様である。

【0073】(実施例9)実施例8において、硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成した後、W系の硬質炭素皮膜2を形成する前のピストンリング母材8の全周にイオンプレーティング装置により厚さ0.4 $\mu$ mのCr皮膜(Cr)を下地皮膜9として形成した。それ以外は、実施例8と同様にして、実施例9のピストンリングを作製した。

【0074】(比較例1)17Crステンレス鋼製のピストンリング母材8を作製した。次いで、上面6および下面7のみに、厚さ6.5 $\mu$ mのSi系の硬質炭素皮膜2をCVD装置により形成して、比較例1のピストンリングを作製した。なお、Si系の硬質炭素皮膜2は、シランガス圧などの反応条件を制御することにより、Si:69.4wt%、C:残部、および不可避不純物からなる組成とした。

【0075】(比較例2)17Crステンレス鋼製のピストンリング母材8を作製した。次いで、そのピストンリング母材8の全周に、ガス窒化処理を施し、深さ100 $\mu$ mのガス窒化層を形成した。その後、外周面4に、イオンプレーティング装置により硬質皮膜3(Cr-N皮膜)を形成して、比較例2のピストンリングを作製した。

【0076】なお、ガス窒化処理は、アンモニア分解ガス雰囲気中で590℃×6時間保持し、さらに、540℃×2時間保持して上記深さのガス窒化層を形成した。その後、窒化層の表面を研削加工し、研磨ペーパーを用いた表面研磨を行い、粗さ1 $\mu$ mRzとなるとように調整した。最終的な窒化層深さを70 $\mu$ mとした。形成されたガス窒化層のビッカース硬さはHv1100であった。

【0077】(摩耗試験)摩耗試験は、アムスラー型摩耗試験機を使用し、試験片のほぼ半分を油に浸漬し、相手材を接触させ、荷重を負荷して行った。試験片としては、アムスラー試験片を用いた。このアムスラー試験片は、実施例1~9および比較例2のピストンリングと同様の処理を施したものをを使用した。各試験片を用いて摩耗試験を行い、耐摩耗性の評価を行った。試験条件は、潤滑油:クリセフH8(1号スピンドル油相当品)、油温:80℃、周速:1m/秒(478rpm)、荷重:150kgf、試験時間:7時間の条件下で、ボロン鋼鉄を相手材として行った。このボロン鋼鉄からなる相手材は、所定形状に研削加工した後、研削砥石の細かさを変えて順次表面研削を行い、最終的に2 $\mu$ mRzとなるように調整した。摩耗量の測定は、粗さ計による段差プロファイルで摩耗量( $\mu$ m)を測定して評価した。

【0078】耐摩耗性は、実施例1~9に対応する各試験片の摩耗量を、比較例2に対応する試験片の摩耗量に対する相対比として比較し、摩耗指数とした。従って、各試験片の摩耗指数が100より小さいほど摩耗量が少ないことを表す。実施例1~9に対応する各試験片の摩耗指数は105~108であり、比較例2に対応する試験片の結果とはほぼ同等であり、大きな問題が発生することはない。結果を表2に示した。

【0079】(スカッフ試験)スカッフ試験は、アムスラー型摩耗試験機を使用し、試験片に潤滑油を付着させ、スカッフ発生まで荷重を負荷させて行った。試験片としては、アムスラー試験片を用いた。このアムスラー試験片は、実施例1~9および比較例2のピストンリングと同様の処理を施したものをを使用した。各試験片を用いてスカッフ試験を行い、耐スカッフ性の評価を行った。試験条件は、潤滑油:クリセフH8(1号スピンドル油相当品)、周速:1m/秒(478rpm)の条件下で、ボロン鋼鉄を相手材として行った。このボロン鋼鉄も上述の方法により最終的に2 $\mu$ mRzとなるように調整した。

【0080】耐スカッフ性は、比較例2に対応する試験片のスカッフ発生荷重を100とし、実施例1~9に対応する各試験片のスカッフ発生荷重を、比較例2に対応する試験片の結果に対する相対比として比較し、耐スカッフ指数とした。従って、実施例1~9に対応する各試験片の耐スカッフ指数が100より大きいほど、スカッフ発生荷重が大きくなり、比較例2に対応する試験片よりも耐スカッフ性に優れることとなる。実施例1~9に対応する各試験片の耐スカッフ指数は、110~200であり、比較例2に対応する試験片よりも著しく耐スカッフ性に優れていた。結果を表2に示した。

【0081】(耐剥離性試験)耐剥離性の試験は、NP R式衝撃試験装置(特公昭36-19046号、めつき密着度の定量的試験装置)の改良試験機を使用し、表面に1回当たり43.1mJ(4.4kgf・mm)の衝

撃エネルギーを加え、剥離発生までの回数で評価した。試験片としては、上述の実施例1～9および比較例1のピストンリングを使用した。各試験片を用いて耐剥離性試験を行い、耐剥離性の評価を行った。剥離の有無は、表面を15倍に拡大して観察し、評価した。図8は、測定に使用したNPR式衝撃試験装置を示す。なお、図8において、21はピストンリング、22は圧子、23は当て金である。

【0082】耐剥離性は、比較例1の試験片の剥離発生回数を100とし、実施例1～9の試験片の剥離発生回数を比較例1の結果に対する耐剥離指数として比較した。従って、実施例1～9の試験片の耐剥離指数が100よりも大きくなると、比較例1の試験片よりも多い回数で剥離が発生することとなるので、耐剥離性に優れることとなる。実施例1～9の耐剥離指数は、110～120であり、比較例1のピストンリングに比べ、耐剥離性に優れていた。結果を表2に示した。

【0083】(たたき試験)たたき試験は、図9に示す高温弁座摩耗試験機51を使用して行った。すべりたたき試験片としては、実施例1～9および比較例1と同様の処理を施したものを使用し、たたき摩耗量の評価を行った。試験条件は、ストローク：4mm、繰り返し速度：500回/分、リング回転数：3rpm、試験時間：10時間、ピストン材温度：340℃、ピストン材：A1合金(AC8A)およびスチール材(SKD6材)、の条件下で行った。なお、「凝着」の有無は、表面を15倍に拡大して観察し、評価した。

【0084】ここで、「すべりたたき試験」とは、ピストン材53を試験機51に対して軸方向移動不能に固定し、ピストンリング材52をピストン材53に同心に装着し、ピストンリング材52の内周面側に備わっているシリンダライナー相当の鋳鉄製円棒55を軸方向に往復させて行う試験であり、ピストンリング材52を回転しつつピストン材53を叩く動作モードを付与した試験である。試験機51は、被験材加熱用のヒータ54を有しており、実際に燃料を燃焼させずともエンジン内の燃焼時の高温状態を再現することができ、ピストン材の状態変化を模倣することができる。この試験により、ピストン側摩耗(ピストン材の摩耗量)、ピストンリング側摩耗(ピストンリング材の摩耗量)を評価した。

【0085】結果は、ピストンリングの上下面における摩耗指数で表した。その値は、比較例2のピストン側摩耗量およびピストンリング側摩耗量の結果をそれぞれ100とし、実施例1～9の各試験片の結果を比較例2の結果に対する摩耗指数として比較した。従って、実施例1～9の摩耗指数が100より小さいほど、摩耗量が小さくなり、比較例2よりも耐摩耗性に優れることとなる。上下面に硬質炭素皮膜2を有する実施例1～9のピストン側摩耗指数およびピストンリング側摩耗指数は、70～90の範囲であり、比較例2の試験片よりも著しく耐摩耗性に優れていた。その結果を表2に示す。

【0086】

【表1】

	ピストンリング1の構成					
	硬質皮膜3 (外周面)	下地皮膜9 (外周面)	硬質炭素皮膜2の形成面と種類			
			外周面	内周面	上面	下面
実施例1	なし	なし	Si系	Si系	Si系	Si系
実施例2	IP皮膜	なし	Si系	Si系	Si系	Si系
実施例3	IP皮膜	Si-C皮膜	Si系	Si系	Si系	Si系
実施例4	なし	なし	W系	W系	W系	W系
実施例5	IP皮膜	なし	W系	W系	W系	W系
実施例6	IP皮膜	Cr皮膜	W系	W系	W系	W系
実施例7	なし	なし	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系
実施例8	IP皮膜	なし	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系
実施例9	IP皮膜	Cr皮膜	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系	W-Ni系
比較例1	なし	なし	なし	なし	Si系	Si系
比較例2	GN層:全周	なし	IP皮膜	なし	なし	なし

IP皮膜:イオンプレーティング皮膜(Cr-N)、GN層:ガス窒化層、CrN:窒化クロム

【0087】

【表2】

	ピストンリング			ピストンリングとリング溝との組み合わせ構造					
	外周摺動面		全周面	Al合金製のリング溝			スチール製のリング溝		
	摩耗 指数	耐スカッフ 指数		凝着	耐摩耗指数		凝着	耐摩耗指数	
			耐剥離 指数	リング 上下面	リング 上下面	リング溝 内面	リング 上下面	リング 上下面	リング溝 内面
実施例1	108	200	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例2	108	200	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例3	108	200	120	なし	80	80	なし	90	70
実施例4	105	110	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例5	105	110	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例6	105	110	120	なし	80	80	なし	90	70
実施例7	105	110	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例8	105	110	110	なし	80	80	なし	90	70
実施例9	105	110	120	なし	80	80	なし	90	70
比較例1	—	—	100	なし	80	80	なし	80	80
比較例2	100	100	—	あり	100	100	あり	100	100

(評価) 実施例1～9のピストンリングは、比較例2のピストンリングに比べ、その何れも上下面に凝着の発生はみられなかった。また、上下面の耐摩耗性は著しく向上した。また、外周摺動面の耐摩耗性および耐スカッフ性は、硬質炭素皮膜2が形成されることにより、耐スカッフ性において著しく向上した。また、全周面に硬質炭素皮膜2を形成することにより、耐剥離性にも優れていた。

【0088】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のピストンリングおよびピストンリングとリング溝との組み合わせ構造によれば、ピストンリングの全ての面に硬質炭素皮膜が連続して形成されているので、その硬質炭素皮膜には、使用中における硬質炭素皮膜のクラック及び／又は欠け等の欠陥を発生させる起点が少なく、形成された硬質炭素皮膜の耐剥離性を向上させることができる。さらに、上下面に形成された硬質炭素皮膜の作用により、Al合金製のリング溝やスチール製のリング溝に対して、凝着現象を極めて起こし難くすることができる。その結果、長期間使用した場合であっても、耐摩耗性および耐スカッフ性に優れ、且つ、凝着現象の抑制効果を有するピストンリングを提供することができる。こうした本発明のピストンリングは、ガソリンエンジン用のみならず、高出力・高負荷のディーゼルエンジン用としても好ましく使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のピストンリングの一例を示す断面図である。

【図2】本発明のピストンリングの他の一例を示す断面

図である。

【図3】下地皮膜9が形成された本発明のピストンリングの一例を示す断面図である。

【図4】下地被膜（下地皮膜9と硬質皮膜3）が形成された本発明のピストンリングの一例を示す断面図である。

【図5】硬質炭素皮膜のSi含有比率を傾斜させた態様の例である。

【図6】取付治具にセットされたピストンリング母材の平面図（a）および本発明のピストンリングの特定部位の断面図（b）の一例である。

【図7】本発明のピストンリングとリング溝との組み合わせ構造の一例を示す断面図である。

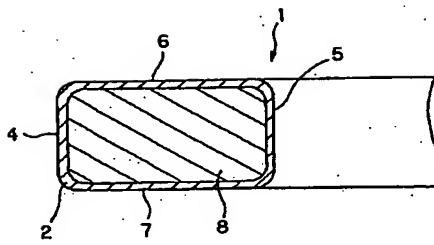
【図8】NPR式衝撃試験装置の改良試験機である。

【図9】高温弁座摩耗試験機である。

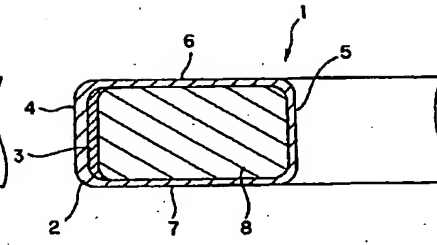
【符号の説明】

- 1 ピストンリング
- 2 硬質炭素皮膜
- 3 硬質皮膜（下地皮膜3）
- 4 外周面
- 5 内周面
- 6 上面
- 7 下面
- 8 ピストンリング母材
- 9 下地皮膜
- 11 リング溝
- 12 シリンダライナー
- 13 上下面（側面）

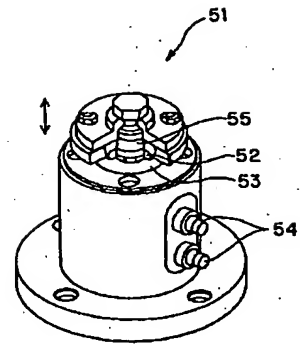
【図1】



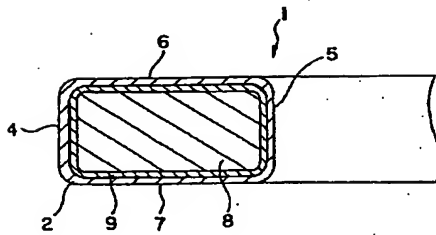
【図2】



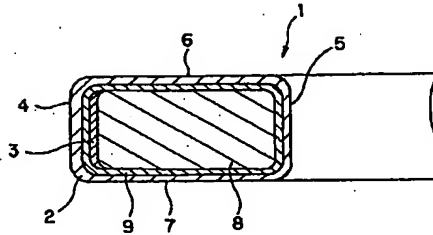
【図9】



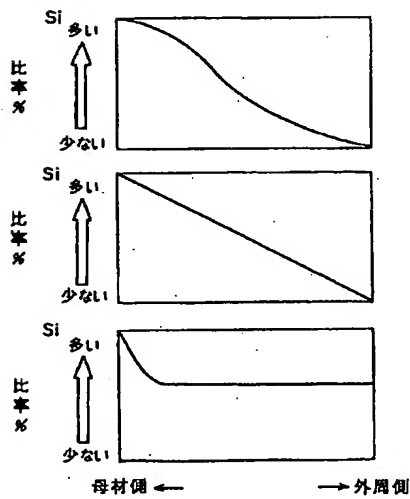
【図3】



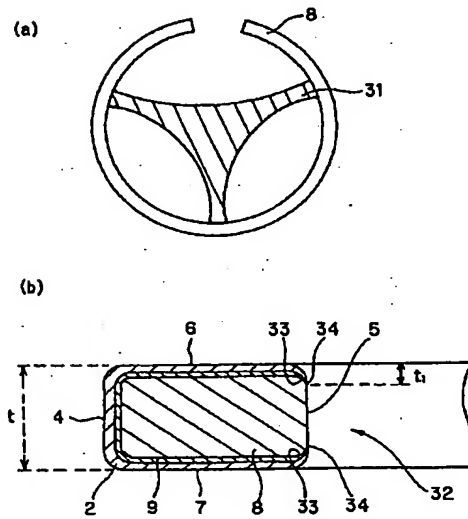
【図4】



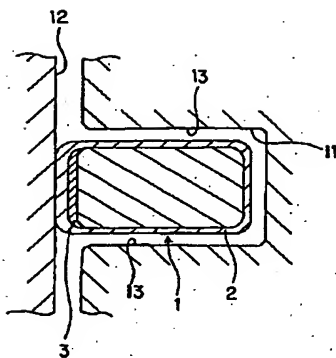
【図5】



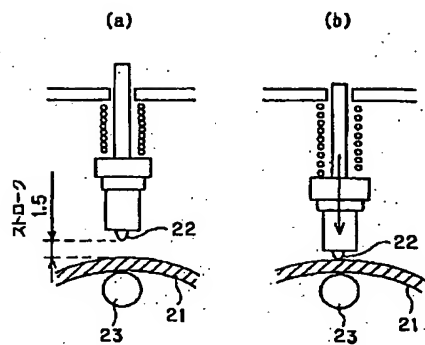
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 岡崎 孝弘  
埼玉県さいたま市本町西5-2-6 日本  
ピストンリング株式会社与野工場内

Fターム(参考) 3J044 AA02 BA04 BB14 BB26 BB27  
BC03 BC06 BC07 BC08 CB01  
DA09